

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001912

International filing date: 24 February 2005 (24.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 009 805.0

Filing date: 28 February 2004 (28.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 05 April 2005 (05.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP05/001912



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 009 805.0

Anmeldetag: 28. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Trägerkatalysator definierter Porenverteilung
im Bereich der Mesoporen

IPC: B 01 J 23/36

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kahle

Patentansprüche

1. Trägerkatalysator aus einem Träger (T), der zu mindestens 75 Gew.-% aus Al₂O₃ besteht und Rheniumverbindungen als Aktivkomponente (A) enthält, wobei das Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 µm liegt.

5 2. Trägerkatalysator nach Anspruch 1, wobei der Träger (T) neben Al₂O₃ ausgewählt ist aus der Gruppe SiO₂, Alumosilikate, TiO₂, ZrO₂, MgO, CeO₂, und ZnO.

10 3. Trägerkatalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Aktivkomponente (A) neben Rheniumoxid einen Promotor enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe Phosphoroxid, Fe₂O₃, Tantaloxid, ZrO₂, SiO₂, Nioboxid, Oxide der Elemente aus der Lanthanoidenreihe, Vanadiumoxid, Molybdän-, Wolfram-, Alkali-, Erdalkali- und Zinn-Verbindungen.

15 4. Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Menge an Rheniumverbindung so gewählt wird, dass der Trägerkatalysator 0,01 bis 1 mmol Rhenium pro Gramm Trägerkatalysator enthält.

20 5. Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei man

25 a1) in Schritt (a) eine Rohmischung (a), enthaltend den Träger (T), auf dem ggf. schon die Aktivkomponente (A) aufgebracht ist, ein porenbildendes Material (P), ggf. übliche Hilfsstoffe und ggf. eine übliche Aktivkomponente, herstellt,

30 b1) in Schritt (b) aus der Rohmischung (a) Formkörper ausbildet, wie sie für Trägerkatalysatoren üblich sind, und entweder gleichzeitig oder in einem anschließenden separaten Arbeitsvorgang das porenbildende Material (P) durch Tempern entfernt,

35 c1) in Schritt c) ggf. eine Aktivkomponente (A) auf die Formkörper aufbringt, wobei dieser Schritt (c) obligat ist, sofern in Schritt (a) die Herstellung der Rohmischung (a) ohne Mitverwendung der Aktivkomponente (A) oder eines Trägers (T), auf den bereits eine Aktivkomponente (A) aufgebracht ist, erfolgt und er ansonsten fakultativ ist.

40 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das porenbildende Material (P) ausgewählt ist aus der Gruppe Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Ammoniumnitrat, Ammoniumoxalat, Guanidiniumsalze, Urotropin, Eiweisse wie Gelatine, Kohlenhydrate wie Glucose, Saccharose und lösliche Stärke, Polytetrahydrofuran, Tenside, Sul-

fonsäuren, Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Polyalkohole, Milchsäure, Polyethylenoxide, Polymethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyolefine, Nusschalenpulver, Polyacrylate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Fette, Wachse, Fettsäuren, Alginate, Textilfasern, Pflanzenfasern, und Oxalate.

5

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei man die Rohmischung (a) als Pulvermischung bereitstellt und die Herstellung der Formkörper vornimmt, indem man die Pulvermischung verpresst.

10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei man die Rohmischung (a) als extrudierbare Suspension bereitstellt, in der der Träger (T) und der Porenbildner (P) eine diskontinuierliche Phase und ein übliches Suspensionsmittel die kontinuierliche Phase bildet und die Aktivkomponente (A), sofern vorhanden, in der kontinuierlichen Phase gelöst oder suspendiert ist.

15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei man in Schritt b) aus der nach Schritt (a) als extrudierbare Suspension bereitgestellten Rohmischung (a) einen verformbaren Trägerkatalysator-Vorläufer herstellt, indem man die extrudierbare Suspension zu Formkörpern ausbildet, wie sie für Trägerkatalysatoren üblich sind und die Formkörper anschließend aushärtet, indem man das Suspensionsmittel verdampft.

20 10. Verfahren zur Herstellung des Trägerkatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, indem man den Trägerkatalysator ausgehend von einem Träger (T) mit einem Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm liegt und einer Aktivkomponente (A) ggf. unter Verwendung üblicher Hilfsstoffe nach üblichen Verfahren herstellt

25 11. Verfahren nach Anspruch 10, indem man den Träger (T) mit einem Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm herstellt, indem man ein Aluminiumalkoholat bei einem Wasserdampfdruck von 1 bis 30 bar und einer Temperatur von 100 bis 235°C in einem Zeitraum von 0,5 bis 20 Stunden unter Rühren mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,0 bis 6,0 m/saltet und das so erhaltene synthetische Aluminiumhydroxid nach einem üblichen Verfahren trocknet und ggf. verformt.

30 12. Verfahren nach Anspruch 11, indem man Träger (T) mit einem Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm herstellt, indem man

35 - aus einem synthetischen Aluminiumhydroxid, hergestellt nach Anspruch 11, ein Tonerdesol herstellt, indem man das Tonerdehydrat in verdünnter

40

Mineralsäure einer Konzentration von 1 bis 5% suspendiert und anschließend 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Solgesamtgewicht, Harnstoff zusetzt,

5 - das Tonerdesol in eine Formsäule, welche im unteren Teil mit wässriger Ammoniaklösung gefüllt ist, eintropft, und

10 - die in der Formsäule gebildeten kugelförmigen Teilchen trocknet.

13. Verfahren zur Herstellung des Trägerkatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7, indem man

15 a2) eine in einem Koller verarbeitbare Suspension herstellt, in der ein übliches Suspensionsmittels die kontinuierliche Phase bildet und ein Träger (T) mit einem Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,002 bis 0,008 μm in der diskontinuierlichen Phase enthalten ist und ggf. die Aktivkomponente (A), und übliche Hilfsstoffe in der kontinuierlichen Phase gelöst oder suspendiert sind

20 b2) diese Suspension so lange in einem Koller behandelt, bis sich die Oberflächenfeinstruktur des darin suspendierten Trägers (T) soweit verändert hat, dass aus der Suspension hergestellte Formkörper nach dem Trocknen ein Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm aufweisen.

25 14. Verfahren zur Herstellung von einer Verbindung mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung A) aus einer anderen Verbindung oder Mischung anderer Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung B), wobei man die Verbindung (B) bei einer Temperatur von 50 bis 500°C mit einem Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Kontakt bringt.

30 15. Verfahren nach Anspruch 17, wobei es bei Verbindung (B) um 1-Buten oder eine Mischung von Butenen, enthaltend 1-Buten handelt.

Trägerkatalysator definierter Porenverteilung im Bereich der Mesoporen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Trägerkatalysator, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verfahren zur Metathese von nicht-aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen unter Verwendung des Trägerkatalysators.

10 Es ist allgemein bekannt, dass die Porenstruktur von Trägerkatalysatoren für deren Aktivität von entscheidender Bedeutung ist. Dies ist insbesondere bei Trägerkatalysatoren der Fall, die für die Metathese von nicht-aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen eingesetzt werden.

15 Die Metathese von nicht-aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen ist eine seit langem etablierte Methode, um C-C-Verbindungen aufzubrechen und neu zu knüpfen (z. B. Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 „Alkene Metathesis“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997; Weissermehl, K., Arpe, H.-J., Chapt. 3.4 „Olefin-Metathese“ in „Industrielle Organische Chemie“, 4. Aufl., VCH, Weinheim 1994). Für eine heterogen katalysierte Metathese wurden verschiedene Typen von Katalysatoren beschrieben. Für den Temperaturbereich bis zu ca. 120°C ist die Verwendung geträgerter Re_2O_7 - oder $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ -Katalysatoren üblich (Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 „Alkene Metathesis“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997).

20 25 Aus der DE-C-3823891 und der EP-A-90994 ist die Herstellung eines Aluminiumoxids bekannt, das im Bereich der Mesoporen ein Maximum der Verteilungsfunktion der Porenendurchmesser bei mehr als $0,008 \mu\text{m}$ aufweist. Neben vielfältigen anderen Verwendungen wird dort auch pauschal die Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren genannt.

30 Re-haltige Katalysatoren, bei denen der Porenstruktur keine Beachtung geschenkt wurde, sind z.B. in der US 3641189 und 3642931 beschrieben. Diese Katalysatoren desaktivieren jedoch rasch, was häufige Regenerierungen notwendig macht. Eine Verlangsamung der Desaktivierung erleichtert die technische Umsetzung erheblich. Zudem ist eine hohe Aktivität wünschenswert, um das eingesetzte Edelmetall möglichst effektiv zu nutzen.

35 40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, poröse Trägerkatalysatoren mit einer spezifischen Porenstruktur bereitzustellen, die eine hohe Aktivität über eine möglichst lange Zeitraum während ihres Einsatzes beibehalten. Insbesondere sollten Katalysato-

ren bereitgestellt werden, die sich für die Herstellung von nicht-aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen durch Metathese eignen.

Demgemäß wurde ein Trägerkatalysator aus einem Träger (T), der zu mindestens 5 75 Gew.-% aus Al_2O_3 besteht und eine Rheniumverbindung als Aktivkomponente (A) enthält, wobei das Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm liegt, gefunden.

Als Trägermaterial (Träger T) für die Herstellung der Trägerkatalysatoren wird zu mindestens 10 75 Gew.-% gamma- Al_2O_3 eingesetzt. Je nach Calciniertemperatur können auch Anteile anderer Phasen, wie z. B. alpha-, eta-, delta- oder theta- Al_2O_3 enthalten sein. Das Verhältnis der verschiedenen Phasen zueinander ist unkritisch, lediglich der alpha- Al_2O_3 -Anteil wird bevorzugt möglichst gering gehalten werden (bevorzugt kleiner 15 10%). Unter Calcinieren ist das Erhitzen in einer oxidativen Gasatmosphäre zu verstehen, z.B. einer Gasatmosphäre, die mehr als 20Vol.-% Sauerstoff und ansonsten inerte Bestandteile enthält. Die bevorzugte Gasatmosphäre ist Luft.

Die Katalysatoren mit der gewünschten Porenstruktur sind nach einer Herstellungsvariante erhältlich, indem man bei der Herstellung Träger (T) mit einem Maximum der 20 Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm einsetzt und aus diesen Trägern (T) und einer Aktivkomponente (A) ggf. unter Verwendung üblicher Hilfsstoffe den Katalysator nach üblichen Verfahren herstellt.

25 Für die Herstellung solcher Träger (T) mit einem Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen von 0,008 bis 0,050 μm ist insbesondere ein Verfahren besonders geeignet, bei dem als Zwischenstufe Aluminiumalkoholate auftreten. Die auf einer solchen Route gefertigten synthetischen Aluminiumoxidprecurensoren erlauben eine Einstellung der Mesoporengröße in dem angegebenen Bereich. 30 Gemäß DIN 66 134 von Februar 1998, herausgegeben von dem Deutschen Institut für Normung e.V., handelt es sich bei Mesoporen um Poren mit Porenweiten von 2 bis 50 nm.

Nach diesem speziellen Verfahren wird ein Aluminiumalkoholat bei einem Wasserdampfdruck von 1 bis 30 bar und einer Temperatur von 100 bis 235°C in einem Zeitraum von 0,5 bis 20 Stunden unter Rühren mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,0 bis 6,0 m/s gealtert, wobei ein synthetisches Aluminiumhydroxid entsteht. Dieses wird üblicherweise anschließend nach einem üblichen Verfahren getrocknet. Dieses Verfahren und weitere Details hierzu sind aus der DE-C-3823895 bekannt.

40 In vielen Fällen sollen die Träger (T) als kugelförmige Formkörper vorliegen. Diese lassen sich besonders günstig erhalten, indem man

3

- aus dem wie vorstehend beschrieben hergestellten synthetische Aluminium-hydroxid ein Tonerdesol herstellt, indem man das synthetische Aluminium-hydroxid in verdünnter Mineralsäure einer Konzentration von 1 bis 5% suspendiert und anschließend 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Solgesamt-
5 gewicht, Harnstoff zusetzt
- das Tonerdesol in eine Formsäule, welche im unteren Teil mit wässriger Ammoniaklösung gefüllt ist, eintropft
- 10 - die in der Formsäule gebildeten kugelförmigen Teilchen trocknet.

Das dabei eingesetzte Tonerdehydrat erhält man bevorzugt durch Hydrolyse eines Aluminiumalkoholats. Dieses Herstellverfahren und weitere Details hierzu sind aus der EP-A-90994 bekannt.

15 Neben Aluminiumoxid erhält der Träger (T) ggf. weitere üblicher Trägermaterialien, bevorzugt solche aus der Gruppe der SiO_2 , Alumosilikate, TiO_2 , ZrO_2 , MgO , CeO_2 , oder ZnO .

20 Um die physikalische Eigenschaften des Katalysators zu verbessern, können über das eigentliche Trägermaterial hinaus auch noch weitere Schmiermittel und Zuschlagstoffe beigemischt werden, wie z. B. Graphit, Zement, Gips oder Muscovit.

25 Geeignete Träger (T) weisen typischerweise ein spezifische Oberfläche weniger als 280 m^2/g , bevorzugt 70 bis 250 m^2/g , besonders bevorzugt 100 - 200 m^2/g auf.

Geeignete Porenvolumen (bestimmt mittels Quecksilberporsosimetrie) liegen üblicherweise zwischen 0,25 und 1,3 ml/g, bevorzugt zwischen 0,35 und 1,0 ml/g. Die bevorzugte Wasseraufnahme beträgt 0,4 bis 1,5 ml/g. Die Bestimmung der Porengröße und -volumen und deren Verteilung erfolgt nach DIN 66134 von Februar 30 1998 und DIN 66133 von 1993, herausgegeben von dem Deutschen Institut für Normung e.V.

Der Träger kann gegebenenfalls zusätzlich mit Säuren behandelt sein.

Die auf den Träger (T) aufgebrachte Aktivkomponente (A) enthält mindestens eine 35 Verbindung des Rheniums. In Betracht kommen dabei die Sulfide, Oxide, Nitride, Carbonyle, Halogenide oder Säuren. Besonders bevorzugt sind Ammoniumperrhenat oder, Perrheniumsäure und Rheniumheptoxid. Die Rheniumkomponente kann in allen üblichen Verfahren auf das Trägermaterial aufgebracht werden, bevorzugt auf die fertigen Träger-Formkörper. Hierzu gehören beispielsweise Methoden wie Tränkung in überstehender Lösung, sog. Trockentränken (d. h. berechnet auf die jeweilige Wasseraufnahme), Sublimation (speziell für Carbonyle). Falls notwendig, wird bevorzugt Wasser 40 als Lösungsmittel für die Rheniumkomponente eingesetzt, es können aber auch organische Lösungsmittel, wie z. B. Alkohole oder Dioxan eingesetzt werden. Zusätzlich zur

Rhenium-Komponente kann die Aktivkomponente (A) noch einen Promotor umfassen, d.h. eine oder mehrere weitere Verbindungen, die die Aktivität oder Selektivität des fertigen Katalysators optimieren. Diese Verbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe Phosphoroxid, Fe_2O_3 , Tantaloxid, ZrO_2 , SiO_2 , Nioboxid, Molybdän- und Wolframverbindungen, Oxide der Elemente aus der Lanthanoidenreihe, Vanadiumoxid, Alkali-, Erdalkali- Blei- oder Zinnverbindungen. Diese Verbindungen können vor, nach oder gleichzeitig mit der Rheniumkomponente aufgebracht werden.

Der Anteil der Aktivkomponenten (A) am Trägerkatalysator beträgt üblicherweise 0,1 bis 30 Gew.-%. Bevorzugt ist als Aktivkomponente Rheniumoxid in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%. Besonders bevorzugt liegt das Rheniumoxid in Kristalliten die kleiner als 1 nm sind auf der Oberfläche vor. Dieses geht mit Rheniumoberflächen (bestimmt mittels N_2O -Chemisorption) einher, die größer als 0,4 m^2/g sind, wie in DE 19,837,203 für Schalenkatalysatoren ausgeführt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Trägerkatalysator ist das mittels Quecksilberporosimetrie gemessene gesamte Porenvolumen von 300 bis 0,003 μm im Allgemeinen größer 0,2, bevorzugt 0,3, besonders bevorzugt 0,5 ml/g und die Summe der Oberflächen dieser Poren ist größer als 30, bevorzugt größer als 130 m^2/g , jedoch kleiner als 250 m^2/g . Die Bestimmung der Porengröße und -volumen und deren Verteilung erfolgt nach DIN 66133 von Juni 1993 und DIN 66134 von Februar 1998, herausgegeben von dem Deutschen Institut für Normung e.V.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators kann auf drei verschiedene Herstellungsarten erfolgen.

Die erste Methode wurde bereits weiter oben im Zusammenhang mit der Beschreibung geeigneter Träger (T) erwähnt. Hierbei setzt man die Träger (T) mit einem Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm ein und stellt die Trägerkatalysator ansonsten nach üblichen Methoden her.

Nach der zweiten Methode geht man so vor, dass man

- a1) in Schritt (a1) eine Rohmischung (a), enthaltend einen feinteiligen Träger (T), auf dem ggf. schon eine übliche Aktivkomponente aufgebracht ist, ein porenbildendes Material (P), übliche Hilfsstoffe und ggf. eine übliche Aktivkomponente, herstellt,
- b1) in Schritt (b1) aus der Rohmischung (a) Formkörper ausbildet, wie sie für Trägerkatalysatoren üblich sind, und entweder gleichzeitig oder in einem anschließenden separaten Arbeitsvorgang das porenbildende Material (P) durch Temperiern entfernt,

5 c1) in Schritt c1) ggf. eine Aktivkomponente (A) auf die Formkörper aufbringt, wobei dieser Schritt (c) obligat ist, sofern in Schritt (a) die Herstellung der Rohmischung (a) ohne Mitverwendung der Aktivkomponente (A) oder eines Trägers (T), auf den bereits eine Aktivkomponente (A) aufgebracht ist, erfolgt und er ansonsten fakultativ ist.

Die oben genannte Schrittfolge umfasst die Ausführungsformen: (i) in Schritt (a) wird bereits die Gesamtmenge der Aktivkomponente (A) in der Rohmischung (a) eingesetzt, sei es, dass sie der Rohmischung (a) separat hinzugefügt wird, oder sei es, dass sie

10 bereits auf den üblichen Träger (T) aufgebracht wird, (ii) in Schritt (a) wird nur ein Teil der Gesamtmenge der Aktivkomponente (A) in der Rohmischung (a) eingesetzt, (iii) in Schritt (a) wird die Aktivkomponente (A) in der Rohmischung (a) noch nicht eingesetzt. Bei der Ausführungsform (i) entfällt Schritt (c). Bei der Ausführungsform (ii) ist es erforderlich, den fehlenden Teil der Aktivkomponente durch Schritt (c) zu ergänzen. Bei der Ausführungsform (iii) ist es erforderlich, die Gesamtmenge der Aktivkomponente (A) in Schritt (c) einzusetzen.

Bei den feinteiligen Trägern (T), die bei dieser zweiten Methode eingesetzt werden, beträgt die mittlere Korngröße im Allgemeinen 30 bis $120\mu\text{m}$, wobei bevorzugt 20 30 Gew.-% eine Korngröße von mehr als $60\mu\text{m}$ aufweisen. Die Korngröße wird mit üblichen Methoden, z.B. Siebanalyse ermittelt.

Als porenbildende Materialien (P) kommen vorzugsweise anorganische oder organische Verbindungen in Betracht, die sich bei Temperaturen unterhalb 500°C , bevorzugt unterhalb 450°C , zersetzen und die keine Rückstände im Katalysator hinterlassen. Geeignete porenbildende anorganische Materialien sind beispielsweise Carbonate, Hydrogencarbonate oder Oxalate, insbesondere als Ammoniumsalze. Geeignete organische Porenbildner sind Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Ammoniumnitrat, Ammoniumoxalat, Guanidiniumsalze, Urotropin, Eiweiße wie Gelatine, Kohlenhydrate wie Glucose, Saccharose und lösliche Stärke, Polytetrahydrofuran, Tenside, Sulfonsäuren, Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Polyalkohole, Milchsäure, Polyethylenoxide, Poly-methylenoxide, Polypropylenoxide, Polyolefine, Nussenschalenpulver, Polyacrylate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Fette, Wachse, Fettsäuren, Alginate, Textilfasern, Pflanzenfasern, und Oxalate. Der Begriff Polyalkohole schließt Zucker, Stärken, Mehl, 35 Zellulosen und derivatisierte Zellulosen ein. Der Begriff Pflanzenfasern schließt auch Papierbrei, den sogenannten Pulp, mit ein. Die eingesetzten Porenbildner weisen üblicherweise im Mittel Partikelgrößen von mehr als 10 nm, bevorzugt von mehr als 100 nm, besonders bevorzugt von mehr als $1\mu\text{m}$ auf. Die Partikelgröße wird mit üblichen Methoden, z.B. Siebanalyse ermittelt.

40 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann das Verfahren variieren:

6

Nach einer Ausführungsform geht man so vor, dass man die Rohmischung (a) als Pulvermischung durch mechanisches Vermengen der Ausgangsstoffe bereitstellt und die Herstellung der Formkörper vornimmt, indem man die Pulvermischung verpresst. Es können auch noch weitere Hilfs- und Zuschlagsstoffe zugesetzt werden, die der besseren Verarbeitbarkeit des Katalysators dienen oder die physikalischen Eigenschaften des Katalysators günstig beeinflussen, z.B. Graphit, Zement, Kupferpulver

Nach einer weiteren Ausführungsform wird die Rohmischung (a) als extrudierbare Suspension bereitstellt, in der Träger (T) und der Porenbildner (P) eine diskontinuierliche Phase und ein übliches Suspensionsmittel die kontinuierliche Phase bildet und die Aktivkomponente (A), sofern vorhanden, in der kontinuierlichen Phase gelöst oder suspendiert ist. Geeignete Suspensionsmittel sind Mineralsäuren, Wasser oder C₁- bis C₄-Carbonsäuren, z.B. Salpetersäure, Essigsäure oder Ameisensäure. Die Suspension wird aus den vorgenannten Ausgangsstoffen üblicherweise mittels Knet- oder, bevorzugt, Kollerverfahren hergestellt.

Aus der extrudierbaren Suspension stellt man üblicherweise einen verformbaren Trägerkatalysator-Vorläufer her, indem man die extrudierbare Suspension zu Formkörpern ausbildet, wie sie für Trägerkatalysatoren üblich sind und die Formkörper anschließend aushärtet, indem man das Suspensionsmittel üblicherweise verdampft. Im Allgemeinen geschieht das bei Temperaturen von 50 bis 200°C.

Zur Entfernung des Porenbildners (P) tempert man die Formkörper im Allgemeinen in einer Sauerstoff-haltigen Atmosphäre bei einer Temperatur von 250 bis 1100, bevorzugt von 300 bis 850°C.

Falls die Entfernung des Porenbildners (P) bei geringeren Temperaturen als 500°C erfolgt, wird der so erhaltene Formkörper noch bei Temperaturen von 500 bis 1100°C, bevorzugt von 500 bis 850°C calciniert.

Unter Calcinieren ist das Erhitzen in einer oxidativen Gasatmosphäre zu verstehen, z.B. einer Gasatmophäre, die Sauerstoff und ansonsten inerte Bestandteile enthält. Die bevorzugte Gasatmosphäre ist Luft.

Bevorzugt wird die Aktivkomponente (A) auf die Formkörper nach der Entfernung des porenbildenden Materials aufgebracht. Dies geschieht nach üblichen Methoden, z.B. indem man (z.B. Perrheniumsäure oder Ammoniumperrhenat), ggf. in einem Lösungsmittel gelöst, auf den Formkörper z.B. in einer Sprühtrommel aufsprüht, und den so vorbehandelten Träger zunächst bei einer Temperatur von 50 bis 200°C vom Lösungsmittel befreit und anschließend bei einer Temperatur von 500 bis 1100°C bevorzugt von 500 bis 850°C calciniert.

Nach der dritten Methode zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators geht man so vor, dass man

5 a2) eine in einem Koller verarbeitbare Suspension herstellt, in der ein übliches Suspensionsmittels die kontinuierliche Phase bildet und ein Träger (T) mit einem Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,002 bis 0,008 μm in der diskontinuierlichen Phase enthalten ist und ggf. die Aktivkomponente (A), und übliche Hilfsstoffe in der kontinuierlichen Phase gelöst oder suspendiert sind

10 b2) diese Suspension so lange in einem Koller behandelt, bis sich die Oberflächenfeinstruktur des darin suspendierten Trägers (T) soweit verändert hat, dass aus der Suspension hergestellte Formkörper nach dem Trocknen ein Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm aufweisen.

15

Die Behandlungsdauer in Schritt (b2) hängt von mehreren Parametern ab, u.a. vom Füllgrad des Kollers und der Behandlungsdauer. Grundsätzlich gilt, dass mit zunehmender Behandlungsdauer sich das Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen zu höheren Werten verschiebt. Die geeignete Behandlungsdauer kann deshalb durch wenige Stichversuche oder durch Untersuchung von Proben einfach ermittelt werden.

20 Im Anschluss an Schritt (b2) werden aus der Suspension mittels üblicher Methoden, z.B. durch Extrusion, Formkörper hergestellt, auf die nach einer der vorstehend beschriebenen Methoden die Aktivkomponente (A) aufgebracht wird. Der so erhaltene Katalysatorvorläufer wird nach dem Trocknen calciniert.

25 Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren eignen sich insbesondere zur Herstellung von einer Verbindung mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung A) aus einer anderen Verbindung oder Mischung anderer Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung B), wobei man die Verbindung (B) bei einer Temperatur von 50 bis 500°C mit einem porösen, geformten Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 30 35 15 bis 18 in Kontakt bringt.

30 Solche Verfahren sind allgemein bekannt und z.B. in „Industrielle Organische Chemie“, Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Erpel, 5. Auflage, Verlag Wiley, VCH, 1998, Kapitel 3.4 und *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Herausgegeben von G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, Volume 5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Kapitel 4.12.2, Alkene Metathesis, Seiten 2387 bis 2399, beschrieben. Sie können aber auch zur Metathese von ungesättigten Estern, Nitrilen, Ketonen, Aldehyden, Säuren oder Ethern eingesetzt werden, wie es beispielsweise in Xiaoding, X., Imhoff, P., von

den Aardweg, C. N., and Mol, J. C., J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1985), p. 273 beschrieben ist. Häufig wird bei der Umsetzung von substituierten Olefinen ein sogenannter Co-Katalysator, beispielsweise Zinn-, Blei- oder Aluminiumalkyle eingesetzt, um die Aktivität zusätzlich zu steigern.

5

Hierbei können die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren auf die gleiche Weise eingesetzt werden, wie die bekannten Metathesekatalysatoren.

Besonders günstig können die erfindungsgemäßen Katalysatoren in Metathese-

10 verfahren zur Herstellung von Propen durch Metathese einer Mischung, die 2-Buten und Ethylen oder 1-Buten und 2-Butene enthält, sowie von 3-Hexen und Ethylen durch Metathese von 1-Buten eingesetzt werden. Entsprechende Verfahren sind im Detail in DE-A-19813720, EP-A-1134271, WO 02/083609, DE-A-10143160 beschrieben.

15

Die vorgenannten C₄-Ausgangsverbindungen werden üblicherweise in Form eines sogenannten Raffinat II bereitgestellt. Bei dem Raffinat II handelt es sich um C₄-Schnitte, die im Allgemeinen einen Gehalt an Butenen von 30 bis 100, bevorzugt 40 bis 98 Gew.-% aufweisen. Neben den Butenen können vor allem noch gesättigte C₄-Alkane vorhanden sein. Die Gewinnung solcher Raffinate II ist allgemein bekannt und z.B. in der EP-A-1134271 beschrieben.

Insbesondere können 1-Buten enthaltende Olefinmischungen oder 1-Buten eingesetzt werden, das durch Abdestillieren einer 1-Buten reichen Fraktion aus Raffinat II, gewonnen wird. Aus der verbleibenden, an 2-Butenen reichen Fraktion kann ebenfalls

25 1-Buten gewonnen werden, indem man die 2-Buten reiche Fraktion einer Isomerisierungsreaktion unterwirft und anschließend destillativ in eine 1-Buten und eine 2-Buten reiche Fraktion auftrennt. Dieses Verfahren ist in der DE-A-10311139 beschrieben.

30

Die erfindungsgemäßen rheniumhaltigen Katalysatoren eignen sich insbesondere für Reaktionen in flüssiger Phase, bei Temperaturen von 10 bis 150°C bei einem Druck von 5 bis 100 bar.

Experimenteller Teil

35

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators (A - 84616)

1 kg Aluminiumoxidpulver (BASF D10-10, 80,6% Al₂O₃) wurde zusammen mit 30 g 85%iger Ameisensäure und 712 g Wasser in einem Kneter vermischt. 15 min vor Ende

40 der Knetzeit (6 h) wurden 50 g Walocel (Methlyzellulose mit mittlerem Molgewicht 10,000 der Fa. Wolff Walsrode AG, D-29655 Walsrode) als porenbildendes Material zugegeben. Anschließend wurde der Teig mit einer Strangpresse zu 1,5 mm Strängen verarbeitet und bei 120°C 5 h getrocknet. Danach wurden die Stränge in Luft innerhalb

von 3 h auf 720 und in weiteren 15 min auf 750°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 3 h gehalten. Die so hergestellte Zwischenstufe hatte eine Oberfläche von 172 m²/g, eine Wasseraufnahme von 0,83 ml/g und eine Porosität (Hg-Porosimetrie) von 0,76 ml/g.

5 730 g der Vorstufe wurden in einer Imprägniertrommel mit 107 g Perrheneumsäure (70,4% Re), aufgefüllt mit Wasser auf 0,545 l, durch Aufsprühen getränkt. Nach einer Ruhezeit von 5 h wurde der Katalysator zunächst bei 120°C 6 h lang getrocknet, anschließend während 2 h auf 520 und in weiteren 15 min auf 550°C aufgeheizt und 2 h

10 lang bei dieser Temperatur in Luft calciniert. Der fertige Katalysator enthielt 9,8% Re₂O₇ und hatte eine Wasseraufnahme von 0,76 ml/g.

Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmte kumulative Gesamtoberfläche der Poren im Messbereich zwischen 300 und 0,003 µm beträgt 152 m². Das Porenvolumen betrug 0,69 ml/g. Das Maximum in der Porenverteilung im Bereich der Mesoporen lag bei 9,6 nm.

Beispiel 2: Herstellung eines Vergleichskatalysators (B - 84911)

20 5,1 kg kommerzielle 1,5 mm Al₂O₃-Trägerstränge (BASF D10-10 S1,5, BET 200 m²/g, Wasseraufnahme 0,77 ml/g, Porosität (Hg-Porosimetrie) 0,61 ml/g), deren Rohmaterial nach einem konventionellen Verfahren durch sauren Aufschluss eines Aluminiumhydroxids mit anschließender Sprühkalzinierung hergestellt wurden, wurden in einer Imprägniertrommel mit 781 g Perrheneumsäure (70,4% Re), aufgefüllt mit Wasser auf 3,473 l, durch Aufsprühen getränkt. Nach einer Ruhezeit von 3 h wurde der Katalysator zunächst bei 120°C 6 h lang getrocknet, anschließend während 2 h auf 520 und in weiteren 15 min auf 550°C aufgeheizt und 2 h lang bei dieser Temperatur in Luft calciniert. Der fertige Katalysator enthielt 9,8% Re₂O₇ und hatte eine Wasseraufnahme von 0,66 ml/g.

25 Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmte kumulative Gesamtoberfläche der Poren im Messbereich zwischen 300 und 0,003 µm betrug 173 m². Das Porenvolumen lag bei 0,58 ml/g. Das Maximum in der Porenverteilung im Bereich der Mesoporen liegt bei 6,5 nm.

Beispiel 3: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators (C - 85277)

35 6,4 kg eines Aluminiumoxid-Pulvers (BASF D10-10) wurden zusammen mit 195,1 g Ameisensäure und 2,4 l Wasser im Koller vermischt. Nach 50 min wurden 0,032 l 25%-iger Ammoniak und 300 ml Wasser zugegeben. 15 min vor Ende der Knetzeit wurden 320 g Walocel (Methlyzellulose mit mittlerem Molgewicht 10,000 der Fa. Wolff Walsrode AG, D-29655 Walsrode) als porenbildendes Material zugegeben. Die gesamte Knetzeit beträgt 2 h. Anschließend wurde der Teig mit einer Strangpresse zu 1,5 mm Strängen verarbeitet und bei 120°C während 16 h in Luft getrocknet. Danach wurden die Formkörper innerhalb von 3 h auf 670°C und in weiteren 15 min auf 700°C ge-

10

bracht und unter diesen Bedingungen während zwei Stunden in Luft calciniert. Die so hergestellte Zwischenstufe hatte eine Oberfläche von 185 m²/g, eine Wasseraufnahme von 0,69 ml/g und eine Porosität (Hg-Porosimetrie) von 0,57 ml/g. 318 g der Zwischenstufe wurden mit wässriger Perrheniumsäure durch Aufsprühen imprägniert. Nach einer Ruhezeit von 5 h wird der Katalysator zunächst bei 120°C 6 h lang getrocknet, anschließend während 2 h auf 520 und in weiten 15 min auf 550°C aufgeheizt und 2 h lang bei dieser Temperatur in Luft calciniert. Der fertige Katalysator enthielt 9,9% Re₂O₇ und hatte eine Wasseraufnahme von 0,62 ml/g.

Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmte kumulative Gesamtoberfläche der Poren im

10 Messbereich zwischen 300 und 0,003 µm betrug 155 m². Das Porenvolumen betrug 0,51 ml/g. Das Maximum der Porenverteilung im Mesoporenbereich lag bei 8,9 nm.

Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators (D - 85403)

15 1,5 mm Katalysatorstränge (BASF D10-10) wurden nach dem gleichen unter Beispiel 2 beschriebenen konventionellen Verfahren hergestellt. Bei der Herstellung der Teigmasse für die Verformung wurde jedoch die Kollerzeit um 65% verlängert und die Kolleransätze um 6% verkleinert. Ansonsten wurde wie in Beispiel 2 verfahren. Der fertige Katalysator enthielt 9,5% Re₂O₇ und hatte eine Wasseraufnahme von 0,61 ml/g.

20 Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmte kumulative Gesamtoberfläche der Poren im Messbereich zwischen 300 und 0,003 µm beträgt 185 m². Das Porenvolumen betrug 0,51 ml/g. Das Maximum der Porenverteilung im Mesoporenbereich lag bei 8,0 nm.

Beispiel 5: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators (E - 85534)

25 Als Träger wurden 220 g 1 mm Al₂O₃-Kugeln (Alumina Spheres 1/160) der Fa. Sasol (Sasol Germany GmbH, Hamburg) eingesetzt, die nach einem speziellen Verfahren ausgehend von Aluminium-Alkoholaten hergestellt sind, was zum einen hohe Reinheiten, zum anderen aber auch die Einstellung spezieller Porenstrukturen ermöglicht. Der

30 Träger wurde wie in den vorhergehenden Beispielen mit Perrheniumsäure belegt, getrocknet und calciniert. Der fertige Katalysator enthielt 9,4% Re₂O₇.

Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmte kumulative Gesamtoberfläche der Poren im Messbereich zwischen 300 und 0,003 µm betrug 166 m². Das Porenvolumen lag bei 0,42 ml/g. Das Maximum in der Porenverteilung im Bereich der Mesoporen lag bei

35 9,2 nm.

Beispiel 6: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators (F - 85850)

Als Träger wurden 2,4 kg des BASF-Produkts D10-21 in Form von 1,5 mm Strängen

40 eingesetzt. Die Einsatzmaterialien für diesen Träger wurden ebenso wie bei Beispiel 5 nach einem speziellen Herstellprozess ausgehend von Aluminiumalkoholaten hergestellt. Der Träger wurde wie in den vorhergehenden Beispielen mit Perrheniumsäure belegt, getrocknet und calciniert. Der fertige Katalysator enthielt 8,9% Re₂O₇.

Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmte kumulative Gesamtoberfläche der Poren im Messbereich zwischen 300 und 0,003 μm beträgt 158 m^2 . Das Porenvolumen lag bei 0,52 ml/g. Das Maximum in der Porenverteilung im Bereich der Mesoporen lag bei 9,9 nm.

5

Beispiel Y: Herstellung eines Vergleichskatalysators (Y - 85869)

Ein Katalysator wurde analog Beispiel 2 hergestellt. Der Katalysator enthielt 9,1 wt.-% Re_2O_7 .

10 Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmte kumulative Gesamtoberfläche der Poren im Messbereich zwischen 300 und 0,003 μm betrug 167 m^2/g . Das Porenvolumen lag bei 0,50 ml/g. Das Maximum in der Porenverteilung im Bereich der Mesoporen lag bei 7,0 nm.

15

Beispiel Z: Herstellung eines Vergleichskatalysators (Z - 85893)

Ein Katalysator wurde analog Beispiel 5, allerdings wird als Träger ein Material der Firma Sasol, „ Al_2O_3 -Extrudates, 1.5/150 Z600100“, in Form von 1,5 mm Strängen eingesetzt. Der Katalysator enthielt 9,5 wt% Re_2O_7 .

20 Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmte kumulative Gesamtoberfläche der Poren im Messbereich zwischen 300 und 0,003 μm beträgt 136 m^2/g . Das Porenvolumen lag bei 0,75 ml/g. Das Maximum in der Porenverteilung im Bereich der Mesoporen lag bei 21,0 nm.

25

Beispiele 7-15: Messung der Katalysatoraktivität

In einen Rohrreaktor wurden jeweils 10 - 15 g Katalysator eingebaut. Der Zulauf bestand aus 150 - 200 g/h einer Mischung von ca. 85-90% linearen Butenen, ca. 2,5 % Isobuten und Rest Butane (sog. Raffinat II). Da die Zusammensetzung des Feeds stark

30 schwanken kann, vor allem in Bezug auf Verunreinigungen mit Dienen, die den Katalysator stark vergiften und so zu einer rascheren Desaktivierung führen, können nur Messungen miteinander verglichen werden, die mit der gleichen Charge Raffinat II gemessen wurden. Die Tabellen unter (i), (ii) und (iii) beziehen sich jeweils auf zwei unterschiedliche Chargen Raffinat II. Die Reaktionsbedingungen sind jeweils 40°C und

35 35 bar. Die Zusammensetzung des Austrittsstroms aus dem Reaktor wurde mit einem on-line-GC verfolgt. Stellvertretend für die zahlreichen Komponenten wurden in der folgenden Tabelle die Mengen der wichtigsten bzw. größten Produkte, i.e. Propen, trans-2-Penten und trans-3-Hexen zu unterschiedlichen Messzeiten dargestellt. Alle nicht gezeigte Produkte (Ethylen, cis-2-Penten, cis-3-Hexen, 2-Methyl-2-Buten bzw. 2-

40 Methyl-2-Penten) weisen prinzipiell einen ähnlichen zeitlichen Verlauf und vergleichbare Unterschiede bei längeren Laufzeiten auf. Eine Wiederholungsmessung, die an Beispiel C durchgeführt wurde, zeigt, dass die gemessenen Differenzen zwischen erfin-

dungsgemäßen Katalysatoren und Vergleichsbeispielen deutlich größer als die Messungsgenauigkeit sind.

i) 84616 (Erfg.) - Bsp. A			84911 (Vgl.) - Bsp. B		
t [h]	Propen [wt%]	trans-2- Penten [wt%]	trans-3-Hexen [wt%]	Propen [wt%]	trans-2-Penten [wt%]
4	14,3	14,1	2,8	12,6	12,6
9	12,1	11,0	1,7	9,0	9,1
17	7,7	7,8	0,8	6,3	6,5
26	6,8 (-52%)	6,9 (-51%)	0,7 (-75%)	4,9 (-61%)	5,1 (-60%)
					0,4 (-83%)

ii) 85277 (Erfg.) - Bsp. C			Wdh. 85277 (Erfg.) - Bsp. C		
T [h]	Propen [wt%]	trans-2- Penten [wt%]	trans-3-Hexen [wt%]	Propen [wt%]	trans-2-Penten [wt%]
4	17,4	16,5	4,8	17,6	16,9
9	16,6	15,5	4,2	17,1	16,4
17	15,2 (-13%)	14,3 (-13%)	3,5 (-27%)	16,7 (-5%)	15,7 (-7%)
					4,3 (-16%)
85403 (Erfg.) - Bsp. D			84911 (Vgl.) - Bsp. B		
t [h]	Propen [wt%]	trans-2- Penten [wt%]	trans-3- Hexen [wt%]	Propen [wt%]	trans-2-Penten [wt%]
4	17,3	16,4	4,8	17,0	16,5
9	16,1	15,1	3,9	14,6	14,1
17	13,3 (-23%)	12,7 (-23%)	2,7 (-44%)	11,8 (-31%)	11,6 (-30%)
					2,3 (-53%)
85534 (Erfg.) - Bsp. E			85850 (Erfg.) - Bsp. X		
t [h]	Propen [wt%]	trans-2- Penten [wt%]	trans-3- Hexen [wt%]	Propen [wt%]	trans-2-Penten [wt%]
4	15,7	18,6	7,9	16,8	18,5
9	15,6	18,7	7,8	16,2	17,7
17	15,7 *)	18,7 *)	7,8 *)	15,6 (-7%)	16,9 (-9%)
					4,6 (-13%)

5 *) keine Desaktivierung innerhalb des beobachteten Zeitraums erkennbar.

iii) 85869 (Vgl.) - Bsp. y			85893 (Erfg.) - Bsp. z		
t [h]	Propen [wt%]	trans-2- Penten [wt%]	trans-3- Hexen [wt%]	Propen [wt%]	trans-2-Penten [wt%]
4	16,1	16,3	4,4	16,8	18,1
9	13,4	13,2	4,1	15,8	16,7
17	10,4 (-35%)	10,9 (-33%)	2,0 (-55%)	13,7 (-18%)	13,7 (-24%)
					2,4 (-51%)

Es ist zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren insgesamt langsamer
desaktivieren und z. T. auch höhere Anfangsaktivitäten zeigen, so dass nach längerer
Laufzeit noch mehr Produkte im Austrittsstrom vorhanden sind, was die gesamte Aus-
5 beute deutlich steigert.

Trägerkatalysator definierter Porenverteilung im Bereich der Mesoporen

Zusammenfassung

5 Trägerkatalysator aus einem Träger (T), der zu mindestens 75 Gew.-% aus Al_2O_3 besteht und Rheniumverbindungen als Aktivkomponente (A) enthält, wobei das Maximum der Verteilungsfunktion der Porendurchmesser im Bereich der Mesoporen bei 0,008 bis 0,050 μm liegt.